

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-045395
(43)Date of publication of application : 24.04.1978

(51)Int.Cl. C08G 63/34

(21)Application number : 51-119007 (71)Applicant : TEIJIN LTD
(22)Date of filing : 05.10.1976 (72)Inventor : HASHIMOTO SATOSHI
OKUMURA NORIYA
KAZAMA SEIJI

(54) PREPARATION OF POLYESTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare an aromatic polyester having high softening point and excellent whiteness by the polycondensation of a glycol ester of a bifunctional aromatic carboxylic acid in the presence of a specific catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

公開特許公報

昭53—45395

⑯Int. Cl.²
C 08 G 63/34

識別記号

⑯日本分類
26(5) D 12 7455—45
26(5) D 101. 21 7455—45
13(9) G 42 7229—4A⑯公開 昭和53年(1978)4月24日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑯ポリエスチルの製造方法

⑯特 許 願 昭51—119007
 ⑯出 許 願 昭51(1976)10月5日
 ⑯發 明 者 橋本怜
 松山市福角町甲51—101
 同 奥村宣也

愛媛県伊豫郡砥部町宮内字西代
 甲550—40
 ⑯發 明 者 風間清司
 松山市三町424—21
 ⑯出 許 人 帝人株式会社
 大阪市東区南本町1丁目11番地
 ⑯代 理 人 弁理士 前田純博

明細書

1. 発明の名稱

ポリエスチルの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一極の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエスチル及び/又はその誘導体を重合反応せしめてポリエスチルを製造するに際し、重合反応触媒として下記一般式(I)



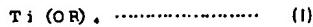
〔式中、Rはアルキル基を示す。〕

で表わされるチタン化合物と下記一般式(I)



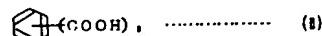
で表わされる芳香族トリカルボン酸又はその無水物とを予め反応せしめて得られる反応生成物である特許請求の範囲第1項記載のポリエスチルの製造方法。

(2) 重合反応触媒が下記一般式(I)



〔式中、Rはアルキル基を示す。〕

で表わされるチタン化合物と該チタン化合物1モルに対し $1/2 \sim 2^{1/2}$ モルの割合の下記一般式(I)



で表わされる芳香族トリカルボン酸又はその無水物とを予め反応せしめて得られる反応生成物である特許請求の範囲第1項記載のポリエスチルの製造方法。

(3) 重合反応触媒の一方の成分为であるチタン化合物が下記一般式(I')



〔式中、R'は炭素数3又は4のアルキル基を示す。〕

で表わされるチタン化合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載のポリエスチルの製造方法。

(4) 二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエスチルがテレフタル酸のエチレングリコールエスチルである特許請求の範囲第1項～第3

塗いすれか上塗機械のポリエステルの製造方法。

3. 製造の詳細な説明

本発明はポリエステルの製造方法、特に高軟化点で且つ色調の良好な芳香族ポリエステルを製造する方法に関するものである。

二官能性芳香族カルボン酸とグリコールとを主たる構成成分とする芳香族ポリエステルは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、紡糸、フィルム、その他の成型物に広く利用されている。芳香族ポリエステルのなかでも、特にテレフタル酸を主たる構成成分とし、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール又はシクロヘキサン-1,4-ジメチロールを主たるグリコール成分とするポリエステルは重要なものである。

かかるポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸のエチレングリコールエステル及びノ又はその低重合体を減圧下加熱して縮合反応せしめることによつて製造さ

れている。この縮合反応は触媒を使用することによつてはじめて円滑に進行し、且つ高軟化点のある製品が得られるものであり、これに使用する触媒の種類によつて反応速度、得られる製品の品質が大きく左右される。

従来より、幾れた多官能触媒法を行っているものとしてテトラブチルチタン酸の用きチタン化合物が使われている。しかしながら、かかるチタン化合物を使用した場合、得られるポリエステルは黄色を帯び易く、特に工業的生産度が得られる程度の量使用した場合は、得られるポリエステルは褐色な灰色を呈し、且つ軟化点も低下する。

かかるチタン化合物を使用した場合の着色を防止する方法がいくつか提案されている。即ち、特公昭48-2229号公報には水素化チタンを使用する方法が示されており、特公昭47-26597号公報にはオーチタン酸を使用する方法が示されている。しかしながら、前者の方法では水素化チタンの粉末化が容易でなく、ま

た後者の方ではオーチタン酸が変質し易いなど、その保存、取扱いが容易でなく、いずれも工業的に採用するには適当な方法でない。しかもこれらの方では軟化点の低いポリエステルしか得られない。そして、この欠点は成型物、特に紡糸、フィルム等の加工時のスカムの產生及び得られる製品の色調等の原因になる。

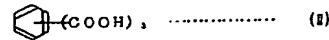
本発明者はチタン化合物を使用して軟化点で且つ色調の良好的なポリエステルを製造せしめる方法について既に研究した結果、重縮合触媒としてチタンテトラブチキシドとトリメリット酸とを反応せしめて得られる反応生成物を使用することによつて上記目的を達成し得ることを見つた。本発明は、この発見に基いて更に既に研究を重ねた結果完成したものである。

即ち、本発明は少なくとも一例の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及びノ又はその低重合体を重縮合反応せしめてポリエステルを製造するに際し、重縮合反応触媒として下記一般式(I)



[式中、Rはアルキル基を示す。]

で表わされるチタン化合物と下記一般式(II)



で表わされる芳香族トリカルボン酸又はその無水物とを予め反応せしめて得られる反応生成物を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法である。

本発明で使用する二官能性カルボン酸のグリコールエステルは如何なる方法によつて製造されたものであつてもよい。通常二官能性カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコール又はそのエステル形成性誘導体とを加熱反応せしめることによつて製造される。

ここで使用する二官能性カルボン酸とはテレフタル酸を主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては炭酸二アルキルエステル、フェニルエステル等が好ましく使用される。また、テレフタル酸以外の二官能性芳香族カルボン酸、例えばイソフタル酸、ナフタリン

シカルボン酸、シフェニルジカルボン酸、シフェニルスルホンジカルボン酸、シフェニルメタジカルボン酸、シフェニルエーテルジカルボン酸、シフェノキシエタンジカルボン酸、メヒドロキシエトキシ炭酸等であつてもよい。また主成分とする二官能性芳香族カルボン酸の一例を他の二官能性芳香族カルボン酸及び又は例えば、セバシン酸、アシピン酸、ハロ等の二官能性脂肪族カルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の二官能性脂環族カルボン酸又はこれらのエステル形既往性硝導体で試験してもよい。

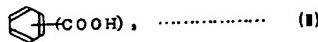
グリコールとはエチレングリコールを主たる構成とし、そのエステル形既往性硝導体としては、特にエチレンオキサイドが好ましく使用される。その他テトラメチレングリコール、トリメチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等の脂肪族、脂環族グリコールであつてもよい。

かかる液成分とグリコール成分とからグリコ

媒は、下記一般式(I)



(式中、 T_1 はアルキル基であり、特にプロピル基又はブチル基が好ましい。)で表わされるチタン化合物(好ましくはチタンテトラブロボキシド又はチタンテトラブトキシド)と下記一般式(II)



で表わされる芳香族トリカルボン酸又はその無水物との反応生成物であり、この反応は、溶媒に芳香族トリカルボン酸の一部又は全部を溶解し、これにチタン化合物を滴下し、0℃～200℃の温度で30分程度以上反応させればよい。この際の反応圧力は特に制限なく、常圧で充分である。なお、溶媒としては芳香族トリカルボン酸又はその無水物の一部又は全部を溶解し得るものであれば使用できるが、特にエタノール、エチレングリコール、ベンゼン等が好ましい。

この反応におけるチタン化合物と芳香族トリ

カルボン酸及び又はその無水物を製造する方法は、例えはポリエチレンテレフタートの構成原料であるテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び又はその既成合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応せしめるか、テレフタル酸の既成アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応せしめるか又はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応せしめる方法が一般的に採用される。これらの反応には任様の触媒を適用することができるが、本発明の目的を勘案し、色々に試験を及ぼさないものを選択して使用するのが好ましい。特にエステル交換法を採用する場合は、本発明において頂く反応触媒として選用する芳香族トリカルボン酸又はその無水物とチタン化合物との反応生成物をエステル交換触媒としても使用することができ、こうすることは好ましいことである。

本発明の方法において使用する直結合反応触

媒は、下記一般式(II)

カルボン酸又はその無水物とのモル比は広い範囲をとることができるが、チタン化合物があまりに多いと得られるポリエステルの色調や軟化点が悪化する傾向があり、逆にチタン化合物があまりに少なくなると重結合反応が充分に進行し難くなる傾向があるため、チタン化合物1モルに対し芳香族トリカルボン酸又はその無水物を1/2～2¹/2モルの割合で使用するのが好ましい。

このようにして得たチタン化合物と芳香族トリカルボン酸又はその無水物との反応生成物(以下芳香族トリカルボン酸チタンと言う)は、そのまま使用しても、またアセトン等によつて再結晶して用いてもよい。その使用量は、特に制限する必要はないが、あまりに少ないと充分な直結合反応速度が得られず、逆にあまり多くすると得られるポリエステルが黄色になる傾向があるので、通常ポリエステルの原料として使用する二官能性カルボン酸成分に対しチタン原子換算で0.001～0.05モル%、好ましく

は0.005～0.02モル%である。また、その添加時間は、直縮合反応が完結する以前であれば何時でもよいが、直縮合反応開始前から開始直後までの間に添加するのか好みしい。特にエスチル交換触媒としても使用するときは、エスチル交換反応開始前から開始直後までの間に上記試験用するのが好みしい。なお、本発明の目的を逸脱しない範囲で他の直縮合反応触媒例えばアンチモン化合物、ゲルマニラム化合物等を併用することもできる。

本発明における直縮合反応は、特別な条件を採用する必要はない、二官能性カルボン酸のグリコールエステル及びノイはその低重合体を直縮合反応せしめてポリエステルにする際に採用される条件が任意に採用される。ポリエチレンテレフタレートの場合には、一般に同配量の芳香族トリカルボン酸チタンを添加したテレフタル酸のエチレングリコールエステル及びノイはその低重合体を減圧下、その融点以上300℃以下での温度に加熱して発生するグリコールを留

実質的に熱可塑性を失わない程度の量の三官能性以上の多官能性化合物を共重合せしめてもよい。

更に、必要に応じて任意の添加剤、例えば着色剤、発泡剤、螢光増白剤、安定剤、紫外線吸収剤、エーテル結合防止剤、易染化剤、難燃化剤、毒害防止剤等を使用してもよい。

以下に実施例をあげて本発明を更に詳述する。実施例中の部は直縮部であり、〔+〕はオルソクロロフェノールを溶媒とし35℃で開封して得た粘度から求めた液膜粘度である。色調はポリマーを純素気流中200℃で20分間熱処理して結晶化せしめた後その表面色をカラーマシンCM-20型（カラーマシン社製）で測定して得たL値とb値で示した L値は明度を示し数値が大きい程明度が高いことを示し、b値はその値が(+)-側に大きい程黄の度合が大きく、(-)-側に大きい程青の度合が大きいことを示す。軟化点はペネトレーション法により測定。

去することによって直縮合反応せしめる方法が採用される。また、芳香族トリカルボン酸チタンをエスチル交換触媒としても使用する場合、そのエスチル交換反応にも溶剤の条件を採用する必要はない、例えばポリエチレンテレフタレートの場合には、前記量の芳香族トリカルボン酸チタンを添加した反応混合物（テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコール又はこれらとこれらの反応生成物との混合物）を磨碎、若干の加圧下（通常10kg/cm²程度以下）又は若干の減圧下（通常5×10⁻²mmHg程度）150～250℃に加熱し、生成するアルコールを留去することによってエスチル交換反応せしめた後、次いで直縮合反応を完結せしめればよい。

なお、本発明を実施するに当つて、得られるポリエステルの末端に单官能化合物、例えばベンジル安息香酸、フェノールスルホン酸等、アヒドロキシプロパンスルホン酸等を結合せしめてもよく、また、得られるポリエステルが

実施例】

(1)触媒の調製

エタノール2.5部にトリメリット酸0.80部（1モル）を溶解した後、チタンテトラブトキシド0.64部（1モル）を滴下し、空気中常圧の下80℃に保持して60分間反応させしめた。反応熱成後常温に冷却し、アセトン15部を加え、析出物を165℃油槽を用いて脱脂し、100℃で2時間乾燥せしめた。得られた反応生成物のIRチャートが第1圖であり、そのチタン含有量は11.5重量パーセントであった。

(2) シメチルテレフタレート970部、エチレングリコール640部及び上記(1)で得た析出物0.20部を攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140℃から230℃に加熱し、反応の結果生成するメタノールを系外に留出せしめながらエスチル交換反応せしめた。反応開始後3時間で内温は230℃に達し、320部のメ

タノールが放出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフエート 0.18 部及び発泡剤として二酸化チタン 4.85 部を添加し、しかる後反応混合物を攪拌機及びエチレングリ留出コンデンサーを設けた反応器に付し、230℃から285℃に徐々に昇温すると共に常圧から1mmHg の高真空中に圧力を下げながら重結合反応せしめた。全重結合反応時間3時間30分で[+]0.650 のポリマーを得た。このポリマーの軟化点は 261.8℃、色調は L 値 8.2.0、b 値 3.1 であった。

比較のため上記(1)で得た折出物の代りにテクンテトラブトキシド 0.17 部を使用する以外は上記(1)と同様に反応せしめた。得られたポリマーの[+]は 0.600、色調は L 値 7.8.0、b 値 1.0.5、軟化点は 258.3℃ であった。

実施例 2

実施例 1(1)で用いたエステル交換反応装置

0.20 部を用いて実施例 1(1)と同様に反応せしめた。結果は第 1 表に示す通りであった。

第 1 表

実験番号	触媒		生成ポリマー特性			
	トリメリツト酸 (モル)	ナクンテトラブトキシド (モル)	[+] (%)	軟化点 (℃)	L 値	b 値
3-1	3	1	0.451	262.0	81.5	3.1
3-2	2	1	0.652	261.8	82.0	3.2
3-3	1	1	0.648	261.8	81.0	3.0
3-4	0.5	1	0.605	259.8	81.3	3.3
3-5	0.2	1	0.600	259.5	80.0	5.3

実施例 4

実施例 2において、実施例 1(1)で得た折出物を添加する際に同時に更にナトリウムメラート 0.02 部を添加する以外は実施例 2 と同様に反応せしめた。得られたポリマーの[+]は 0.642、軟化点は 262.9℃、色調は L 値

にジメチルテレフタレート 9.70 部、エチレングリコール 6.40 部及び酢酸マンガン 0.306 部を仕込み、140℃から230℃に加熱し、反応の結果生成するメタノールを留去せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後 2 時間 40 分で内温は 230℃に達し、320 部のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフエート 0.238 部及び発泡剤として二酸化チタン 4.85 部を添加し、更に実施例 1(1)で得た折出物 0.20 部を加え、実施例 1(1)と同様に重結合反応せしめた。得られたポリマーの[+]は 0.642、軟化点は 262.3℃、色調は L 値 8.3.1、b 値 3.2 であった。

実施例 3

実施例 1(1)においてテクンテトラブトキシドとトリメリツト酸のモル割合を第 1 表に示すように種々変える以外は実施例 1(1)と同様に反応せしめ、夫々の折出物を得、夫々の折出物

82.8、b 値 4.5 であった。

実施例 5

実施例 2において酢酸マンガンの代りに酢酸マグネシウム 0.76 部を使用し、且つトリメチルホスフエートの代りに正リン酸 0.126 部を使用する以外は実施例 2 と同様に反応せしめた。得られたポリマーの[+]は 0.645、軟化点は 261.9℃、色調は L 値 8.0.1、b 値 2.7 であった。

実施例 6～8

実施例 1(1)においてトリメリツト酸の代りにトリメシン酸(2モル)、ヘミメリツト酸(2モル)、無水トリメリツト酸(2モル)を使用する以外は実施例 1(1)と同様に反応せしめて夫々の折出物を得、夫々の折出物 0.20 部を用いて実施例 2 と同様に反応せしめた。結果は第 2 表に示す通りであった。

第 2 表

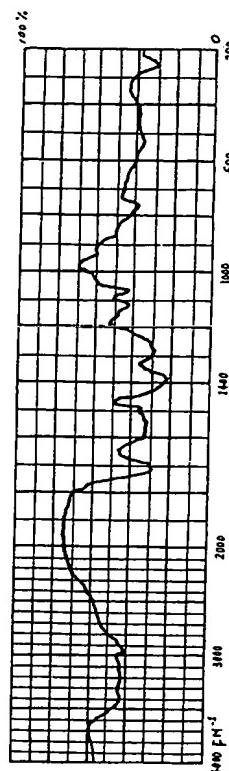
触 媒	生成ポリマー性 能	テタン化合物 (a)	軟化点 (c)	色 調	説
芳香族トリカルボン酸	テタン化合物	(a)	(c)	し b	
実施例6 トリメシン酸	テタンテトラブトキシド	0.647	261.7	80.0	3.2
" 7 ヘミメリット酸	"	0.638	262.0	79.8	3.8
" 8 無水トリメリット酸	"	0.654	261.9	78.1	3.6

4. 図面の簡単な説明

図はテタンテトラブトキシド 2 モルとトリメリット酸 2 モルとを反応せしめて得られる反応生成物（本発明の直結合反応触媒）の IR チャートである。

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 前田紘博



手 続 補 正 書

訂 正 明 細 書

昭和 52 年 11 月 15 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特許昭 51 - 119007

2. 变更の内容

ポリエステルの製造方法

3. 補正する者

事件といふ事項 帝人出願人

大阪市東区南本町1丁目1番地

300 帝人株式会社

代表者 大屋昌彦

4. 代理店

東京都千代田区内神田2丁目1番1号

販売部 本社

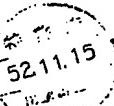
帝人株式会社内

(7726) 〒101-0036 前田紘博

連絡先 (03) 421-8111 前田紘博

5. 補正の対象

明細書全文



6. 補正の内容

(1) 本願明細書を別紙訂正明細書の通り訂正する。

1. 発明の名称

ポリエステルの製造方法

2. 特許請求の範囲

- 少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を重結合反応せしめてポリエステルを製造するに操り、重結合反応触媒として下記一般式(I)

TI (OR)₄ (I)

(式中、Rはアルキル基を示す。)

で表わされるテタン化合物とトリメリット酸、ヘミメリット酸及びこれらの無水物よりなる群から選ばれる芳香族トリカルボン酸とを予め反応せしめて得られる反応生成物を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法。

2. 重結合反応触媒が下記一般式(II)

TI (OR)₄ (II)

(式中、Rはアルキル基を示す。)

で表わされるチタン化合物と該チタン化合物 1 モルに対し $1/2 \sim 2\frac{1}{2}$ モルの割合のトリメリット酸、ヘミメリット酸及びこれらの無水物よりなる群から選ばれる芳香族トリカルボン酸とを予め反応せしめて得られる反応生成物である特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの製造方法。

3 重結合反応触媒の一方の反応成分であるチタン化合物が下記一般式(I')



[式中、R'は炭素数3又は4のアルキル基を示す。]

で表わされるチタン化合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載のポリエステルの製造方法。

4 二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステルがテレフタル酸のエチレングリコールエステルである特許請求の範囲第1項～第3項いずれか1項記載のポリエステルの製造方法。

値のある製品が得られるものであり、これに使用する触媒の種類によつて反応速度、得られる製品の品質が大きく左右される。

従来より、優れた重結合触媒能を有しているものとしてテトラブチルチタネートの如きチタン化合物が知られている。しかしながら、かかるチタン化合物を使用した場合、得られるポリエステルは黄色を帯び易く、特に工業的生産速度が得られる程度の量使用した場合は、得られるポリエステルは濃色な黄色を呈し、且つ軟化点も低下する。

かかるチタン化合物を使用した場合の着色を防止する方法がいくつか提案されている。即ち、特公昭48-2229号公報には水素化チタンを使用する方法が示されており、特公昭47-26597号公報には α -チタン酸を使用する方法が示されている。しかしながら、前者の方法では水素化チタンの粉末化が容易でなく、また後者の方
法では α -チタン酸が変質し易いなど、その保
存、吸放いが容易でなく、いずれも工業的に採

3 発明の詳細な説明

本発明はポリエステルの製造方法、特に高軟化点で且つ色調の良好な芳香族ポリエステルを製造する方法に関するものである。

二官能性芳香族カルボン酸とグリコールとを主たる構成成分とする芳香族ポリエステルは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成型物に広く利用されている。芳香族ポリエステルのなかでも、特にテレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール又はシクロヘキサン-1,4-ジメチロールを主たるグリコール成分とするポリエステルは重要なものである。

かかるポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び/又はその低亜合体を減圧下加熱して重結合反応せしめることによつて製造されている。この重結合反応は触媒を使用することによつてはじめて円滑に進行し、且つ商品価

用するには適当な方法でない。しかもこれらの方法では軟化点の低いポリエステルしか得られない。そして、この欠点は成型物、特に繊維、フィルム等の加工時のスカムの発生及び得られる製品の染斑等の原因になる。

本発明者はチタン化合物を使用して高軟化点で且つ色調の良好なポリエステルを重結合せしめる方法について鋭意研究した結果、重結合反応触媒としてチタンテトラブチキシドとトリメリット酸とを反応せしめて得られる反応生成物を使用することによつて上記目的を達成し得ることを知つた。本発明は、この知見に基いて更に鋭意研究を重ねた結果完成したものである。

即ち、本発明は少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及び/又はその低亜合体を重結合反応せしめてポリエステルを製造するに際し、重結合反応触媒として下記一般式(II)



(式中、R'はアルキル基を示す。)

で表わされるチタン化合物とトリメリット酸、ヘミメリット酸及びこれらの無水物よりなる群から選ばれる芳香族トリカルボン酸とを予め反応せしめて得られる反応生成物を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法である。

本発明で使用する二官能性カルボン酸のグリコールエステルは如何なる方法によつて製造されたものであつてもよい。通常二官能性カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とクリコール又はそのエステル形成性誘導体とを加熱反応せしめることによつて製造される。

ここで使用する二官能性カルボン酸とはテレフタル酸を主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては炭素数1～4のアルキルエステル、フェニルエステル等が好ましく使用される。また、テレフタル酸以外の二官能性芳香族カルボン酸、例えばイソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボ

コールエステル及び/又はその低重合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応せしめるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応せしめるか、又はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応せしめる方法が一般に採用される。これらの方には任意の触媒を使用することができるが、本発明の目的を歴然し、色調に悪影響を及ぼさないものを選択して使用するのが好ましい。特にエステル交換法を採用する場合は、本発明において重結合反応触媒として使用する芳香族トリカルボン酸とチタン化合物との反応生成物をエステル交換触媒としても使用することができ、こうすることとは好ましいことである。

本発明の方法において使用する重結合反応触媒は、下記一般式(I)。



[式中、Rはアルキル基であり、特にプロピル基又はブチル基が好ましい。]

ン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ヨウヒドロキシエトキシ安息香酸等であつてもよく、また主成分とする二官能性芳香族カルボン酸の一部を他の二官能性芳香族カルボン酸及び/又は例えば、セバシン酸、アジピン酸、酢酸等の二官能性脂肪族カルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の二官能性脂環族カルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体で置き換えてよい。

クリコールとはエチレングリコールを主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては、特にエチレンオキサイドが好ましく使用される。その他テトラメチレングリコール、トリメチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等の脂肪族、脂環族クリコールであつてもよい。

かかる酸成分とクリコール成分とからクリコールエステル及び/又はその低重合体を製造する方法は、例えばポリエチレンテレフタレートの構成原料であるテレフタル酸のエチレングリ

コールエステル及び/又はその低重合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応せしめるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応せしめるか、又はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応せしめる方法が一般に採用される。これらの方には任意の触媒を使用することができるが、本発明の目的を歴然し、色調に悪影響を及ぼさないものを選択して使用するのが好ましい。特にエステル交換法を採用する場合は、本発明において重結合反応触媒として使用する芳香族トリカルボン酸とチタン化合物との反応生成物をエステル交換触媒としても使用することができ、こうすることとは好ましいことである。

この反応におけるチタン化合物と芳香族トリカルボン酸とのモル比は広い範囲をとることができると、チタン化合物があまりに多いと得られるポリエステルの色調や軟化点が悪化する傾向があり、逆にチタン化合物があまりに少なくなると重結合反応が充分に進行し難くなる傾向

があるため、チタン化合物 1 モルに対し芳香族トリカルボン酸を $\frac{1}{2} \sim 2\frac{1}{2}$ モルの割合で使用するのが好ましい。

このようにして得たチタン化合物と芳香族トリカルボン酸との反応生成物（以下芳香族トリカルボン酸チタンと書く）は、そのまま使用しても、またアセトン等によつて再結晶して用いてもよい。その使用量は、特に制限する必要はないが、あまりに少ないと充分な重縮合反応速度が得られず、逆にあまり多くすると得られるポリエステルが黄色になる傾向があるので、通常ポリエステルの原料として使用する二官能性カルボン酸成分に対し、チタン原子換算で 0.001 ~ 0.05 モル %、好ましくは 0.005 ~ 0.02 モル % である。また、その添加時期は、重縮合反応開始前から開始直後までの間に添加するのが好ましい。特にエステル交換触媒としても使用するときは、エステル交換反応開始前から開始直後までの間に上記量添加するのが好

ましい、なお、本発明の目的を逸脱しない範囲で他の重縮合反応触媒例えばアンチモン化合物、ゲルマニラム化合物等を併用することもできる。

本発明における重縮合反応は、特別な条件を採用する必要はなく、二官能性カルボン酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を重縮合反応せしめて、ポリエステルにする際に採用される条件が任意に採用される。ポリエチレンテレフタレートの場合には、一般に前記量の芳香族トリカルボン酸チタンを添加したテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を減圧下、その融点以上 300°C 以下の温度に加熱して発生するグリコールを留去することによつて重縮合反応せしめる方法が採用される。また、芳香族トリカルボン酸チタンをエステル交換触媒としても使用する場合、そのエステル交換反応にも特別の条件を採用する必要はなく、例えばポリエチレンテレフタレートの場合には、前記量の芳香族トリカルボン酸チタンを添加した反応混合物（テレフタル酸

の酢酸アルキルエステルとエチレングリコール又はこれらとこれらの反応生成物との混合物）を常圧、若干の加圧下（通常 10 kg/cm² 程度以下）又は若干の減圧下（通常 50 mm Hg 程度迄）150 ~ 250 °C に加熱し、発生するアルコールを留去することによつてエステル交換反応せしめた後、次いで重縮合反応を完結せしめればよい。

なお、本発明を実施するに当つて、得られるポリエステルの末端に单官能化合物、例えばベンジル安息香酸、フェノールスルホン酸塩、アーヒドロキシプロパンスルホン酸塩等を結合せしめてもよく、また、得られるポリエステルが実質的に熱可塑性を失わない程度の量の三官能以上の多官能性化合物を共重合せしめてもよい。

更に、必要に応じて任意の添加剤、例えば着色剤、脱消剤、螢光増白剤、安定剤、紫外線吸収剤、エーテル結合防止剤、易染化剤、難燃化剤、帶電防止剤等を使用してもよい。

以下に実施例をあげて本発明を更に詳述する。
実施例中の部は重量部であり、〔カ〕はオルソク

ロロフェノールを溶媒とし、35 °C で測定して得た粘度から求めた極限粘度である。色調はポリマーを窒素気流中 200 °C で 20 分間熱処理して結晶化せしめた後、その表面色をカラーマシン CM-20 型（カラーマシン社製）で測定して得た L 値と b 値で示した。L 値は明度を示し数値が大きい程明度が高いことを示し、b 値はその値が (+) 側に大きい程黄の度合が大きく、(-) 側に大きい程青の度合が大きいことを示す。軟化点はペネトレーション法により測定した。

実施例 1

H) 触媒の調製

エタノール 25 部にトリメリット酸 0.80 部を溶解した後、チタンテトラブトキシド 0.64 部（トリメリット酸に対し $\frac{1}{2}$ モル）を滴下し、空気中常圧の下 80 °C に保持して 60 分間反応熟成せしめた。反応熟成後常温に冷却し、アセトン 15 部を加え、析出物を No.5C 湿紙を用いて汎過し、100 °C で 2 時間乾燥せしめた。

得られた反応生成物の I.R.チャートが第 1 図であり、そのチタン含有量は 11.5 質量パーセントであつた。

(回) ポリエステルの製造

ジメチルテレフタレート 970 部、エチレンクリコール 640 部及び上記(1)で得た析出物 0.20 部を搅拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140°C から 230°C に加熱し、反応の結果生成するメタノールを系外に留出せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後 3 時間で内温は 230°C に達し、320 部のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフエート 0.18 部及び脱消剤として二酸化チタン 4.85 部を添加し、しかる後反応混合物を搅拌機及びエチレンクリコール留出コンデンサーを設けた反応器に移し、230°C から 285°C に徐々に昇温すると共に常圧から 1 × Hg の高真空中に圧力を下げながら重縮合反応せしめた。

を添加し、更に実施例 1-(1)で得た析出物 0.20 部を加え、実施例 1-(1)と同様に重縮合反応せしめた。得られたポリマーの [η] は 0.642、軟化点は 2623°C、色調は L 値 8.31、b 値 3.2 であつた。

実施例 3

実施例 1-(1)においてチタンテトラブトキシドとトリメリット酸のモル割合を第 1 表に示すように種々変える以外は、実施例 1-(1)と同様に反応せしめ、夫々の析出物を得、夫々の析出物 0.20 部を用いて実施例 1-(1)と同様に反応せしめた。結果は第 1 表に示す通りであつた。

第 1 表

実験番号	触媒		生成ポリマー特性			
	トリメリット 酸(モル)	チタンテトラブ トキシド(モル)	[η]	軟化点 °C	L	b
3-1	3	1	0.451	2620	8.15	3.1
3-2	2	1	0.652	2618	8.20	3.2
3-3	1	1	0.648	2618	8.10	3.0
3-4	0.5	1	0.605	259.8	8.1.3	4.3
3-5	0.2	1	0.600	259.5	8.0.0	5.3

全重結合反応時間 3 時間 30 分で [η] 0.650 のポリマーを得た。このポリマーの軟化点は 2618°C、色調は L 値 8.20、b 値 3.1 であつた。

比較のため上記(1)で得た析出物の代りにチタンテトラブトキシド 0.17 部を使用する以外は上記(1)と同様に反応せしめた。得られたポリマーの [η] は 0.600、色調は L 値 7.80、b 値 1.0.5、軟化点は 258.3°C であつた。

実施例 2

実施例 1-(1)で用いたエステル交換反応装置にジメチルテレフタレート 970 部、エチレンクリコール 640 部及びエステル交換触媒として酢酸マンガン 0.306 部を仕込み、140°C から 230°C に加熱し、反応の結果生成するメタノールを留去せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後 2 時間 40 分で内温は 230°C に達し、320 部のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフエート 0.238 部及び脱消剤として二酸化チタン 4.85 部

実施例 4

実施例 2において、実施例 1-(1)で得た析出物を添加する際に同時に更にナトリウムメチラート 0.02 部を添加する以外は実施例 2 と同様に反応せしめた。得られたポリマーの [η] は 0.642、軟化点は 2629°C、色調は L 値 8.28、b 値 4.5 であつた。

実施例 5

実施例 2においてエステル交換触媒として使用した酢酸マンガンの代りに酢酸マグネシウム 0.76 部を使用し、且つ安定剤として使用したトリメチルホスフエートの代りに正リン酸 0.426 部を使用する以外は実施例 2 と同様に反応せしめた。得られたポリマーの [η] は 0.645、軟化点は 2619°C、色調は L 値 8.0.1、b 値 2.7 であつた。

実施例 6, 7

実施例 1-4)においてトリメリット酸の代りにヘミメリット酸(2モル)、無水トリメリット酸(2モル)を使用する以外は実施例 1-4)と同様に反応せしめて夫々の析出物を得、夫々の析出物0.20gを用いて実施例 2と同様に反応せしめた。結果は第2表に示す通りであつた。

第 2 表

物 質		生成ポリマー特性			
芳香族トリカルボン酸	チタン化合物	(%)	軟化点 ℃	色 調	誘
実施例 6 ヘミメリット酸	チタンテトラブトキシド	0.638	262.0	79.8	3.8
" 7 無水トリメリット酸	"	0.654	261.9	78.1	3.6

4. 図面の簡単な説明

図はチタンテトラブトキシド2モルとトリメリット酸1モルとを反応せしめて得られる反応生成物(本発明の重結合反応触媒)の1ルチャートである。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 井辻士 前田純博